

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日

2004年1月15日 (15.01.2004)

PCT

(10)国際公開番号

WO 2004/005400 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>:

C08L 67/04

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21)国際出願番号:

PCT/JP2003/008590

(22)国際出願日:

2003年7月7日 (07.07.2003)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2002-198829 2002年7月8日 (08.07.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 江川洋介 (EGAWA,Yosuke) [JP/JP]; 〒526-8660 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内 Shiga (JP).

(74)代理人: 大島由美子, 外(OSHIMA,Yumiko et al.); 〒169-0075 東京都新宿区高田馬場1-20-10-203 進歩国際特許事務所 Tokyo (JP).

(84)指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: BIODEGRADABLE SHEET, MOLDED OBJECT OBTAINED FROM THE SHEET, AND PROCESS FOR PRODUCING THE MOLDED OBJECT

(54)発明の名称: 生分解性シート及びこのシートを用いた成形体とその成形体の製造方法

(57) Abstract: A biodegradable sheet which does not cause an environmental problem, is excellent in heat resistance and impact resistance, and can be molded by deep drawing or molded by blister molding into a complicated shape. This biodegradable sheet is made of a resin composition comprising 75 to 25 wt.% polylactic acid resin and 25 to 75 wt.% polyester having a glass transition temperature of 0°C or lower and having a melting point higher than the glass transition temperature of the polylactic acid resin, the sum of the resin and the polyester being 100 wt.%. In the sheet, the polylactic acid resin has a crystallinity of 45% or lower. Also provided is a process for producing a molded object from the biodegradable sheet, which comprises a step of molding the biodegradable sheet at a temperature which is not lower than the melting point of the aliphatic polyester and is lower than the temperature higher by 30°C than the melting point.

(57)要約: 環境問題を発生しない生分解性シートであって、耐熱性、耐衝撃性に優れ、かつ、深絞り成形や複雑な形状のブリスター成形も可能である。この生分解性シートは、ポリ乳酸系樹脂75~25質量%と、ガラス転移温度が0°C以下、融点が配合するポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル25~75質量%とを合計で100質量%含む樹脂組成物から成るシートであり、かつシート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が45%以下である。また、この生分解性シートを用いた成形体の製造方法は、この生分解性シートを、脂肪族系ポリエステルの融点以上、融点より30°C高い温度未満の温度で成形する工程を含む。

WO 2004/005400 A1

## 明細書

生分解性シート及びこのシートを用いた成形体とその成形体の製造方法

5 技術分野

本発明は、生分解性シート及び生分解性の成形体とその成形体の製造方法に関し、特に、耐熱性及び耐衝撃性を有する生分解性シート及び生分解性の成形体とその成形体の製造方法に関する。

10 背景技術

カップ、トレー等の食品容器、プリスター・パック、ホットフィル用容器、あるいは電子部品搬送用のトレーやキャリアテープ等の材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等が用いられてきた。これらのプラスチック材料からなる食品容器等は使い捨てにされることが多く、使用後、廃棄された後の処分が問題となっている。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の樹脂は、燃焼時の発熱量が多いので、燃焼処理中に焼却炉を傷める恐れがあり、ポリ塩化ビニルは焼却時に有害なガスを発生する。また、通常のプラスチックは、自然環境中で長期にわたって安定であり、しかも比重が小さいため、ゴミ埋立処理用地の短命化を促進したり、自然環境中に投棄されると、自然の景観を損なったり、海洋生物等の生活環境を破壊する。

そのため、自然環境下で経時的に分解、消失する材料の研究、開発が活発に行われている。このような材料として注目されているのは生分解性材料であり、その1つとしてポリ乳酸がある。ポリ乳酸は土中や水中で加水分解や生分解によって徐々に崩壊、分解が進行し、最終的には微

生物の作用によって無害な分解物となる。さらに、ポリ乳酸は燃焼時の発熱量が小さく、また出発原料が植物由来であるので、枯渇する石油資源に依存しなくてすむという利点がある。

しかし、ポリ乳酸は耐熱性が低いため、加熱食品を入れる容器や熱湯を注ぎ込む必要のある容器等のように、高温で使用される容器等の材料としては適していない。また、貯蔵庫の内部、輸送中のトラックや船の内部は夏期等になると高温に達することも少なくないため、ポリ乳酸から成る容器は変形したり、融着することがあった。

ポリ乳酸に耐熱性を付与する技術として、金型温度をポリ乳酸の結晶化温度の近傍（80～130℃）に保持し、金型内でポリ乳酸を高度に結晶化させる方法があるが、結晶化が完了するまで成形体を金型内で保持しなければならず、成形サイクルが通常より長くなり、製造コストが高くなる。さらに、金型を加熱する設備も必要である。また、ポリ乳酸にポリエステルを配合することによって耐熱性を付与できることが知られている。ところが、プラスチック製品の形態は多様化しており、複雑な形状のプリスター・パックや、底の深い成形体も要求され、ポリ乳酸にポリエステルを配合した従来のものはかかる形状にも適応できる材料ではなかった。

## 20 発明の開示

そこで、上記の点に鑑み、本発明は、環境問題を発生しない材料からなり、耐熱性、耐衝撃性に優れ、かつ深絞り成形体や複雑な形状のプリスター成形体を形成することが可能な生分解性シートを提供することを目的とする。また、この生分解性シートを用いた成形体と、その成形体を製造する方法を提供することを目的とする。

以上の課題を解決するため、本発明の生分解性シートは、ポリ乳酸系

樹脂 75～25 質量%と、ガラス転移温度が 0℃以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル 25～75 質量%とを合計で 100 質量%含む樹脂組成物から成るシートであり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が 45%以下であることを特徴とする。

本発明の別の態様の生分解性シートは、ポリ乳酸系樹脂 75～25 質量%と、ガラス転移温度が 0℃以下、融点が 90℃以上であるポリエステル 25～75 質量%とを合計で 100 質量%含む樹脂組成物から成るシートであり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が 45%以下であることを特徴とする。

ここで前記ポリ乳酸系樹脂の結晶化度は 20%以下であることができる。

また、前記ポリエステルはポリ乳酸系樹脂以外の生分解性脂肪族系ポリエステルであることができる。

本発明のさらに別の態様の生分解性シートは、ポリ乳酸系樹脂 75～25 質量%と、ガラス転移温度が 0℃以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル 25～75 質量%とを合計で 100 質量%含む樹脂組成物から成るシートであって、該シートから成る成形体の容積減容率が 6%以下であることを特徴とする。

本発明の深絞り成形用生分解性シートは、ポリ乳酸系樹脂 75～25 質量%と、ガラス転移温度が 0℃以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル 25～75 質量%とを合計で 100 質量%含む樹脂組成物から成るシートであり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が 45%以下であることを特徴とする。

本発明の成形体は、ポリ乳酸系樹脂 75～25 質量%と、ガラス転移温度が 0℃以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高い

ポリエステル 25～75 質量%とを合計で 100 質量%含む樹脂組成物から成るシートからなる、容積減容率が 6%以下であることを特徴とする。

ここで、さらに、シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が 45%以下 5 である生分解性シートを、前記ポリエステルの融点以上、該ポリエステルの融点より 30°C 高い温度未満の成形温度で成形することができる。

本発明の別の態様の成形体は、ポリ乳酸系樹脂 75～25 質量%と、ガラス転移温度が 0°C 以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル 25～75 質量%とを合計で 100 質量%含む 10 樹脂組成物から成るシートであり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が 45%以下である生分解性シートを、前記ポリエステルの融点以上、該ポリエステルの融点より 30°C 高い温度未満の成形温度で成形した後、ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度以上、該ポリエステルの融点未満の温度で後結晶させた成形体であって、容積減容率が 6%以下で 15 あることを特徴とする。

本発明のさらに別の態様の生分解性シートは、上記成形体に用いられることを特徴とする。

本発明の成形体の製造方法は、ポリ乳酸系樹脂 75～25 質量%と、ガラス転移温度が 0°C 以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル 25～75 質量%とを合計で 100 質量%含む 20 樹脂組成物からなるシートであり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が 45%以下である生分解性シートから、前記ポリエステルの融点以上、該ポリエステルの融点より 30°C 高い温度未満の成形温度で成形体を形成することを特徴とする。

25 ここで、前記生分解性シートから前記成形温度で成形体を形成した後、前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度以上、かつ前記ポリエステルの融

点未満の温度で後結晶化させることができる。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について説明する。

- 5 本発明の生分解性シートは、ポリ乳酸系樹脂とポリエステルとを含む樹脂組成物から成るシートである。ただしポリエステルは、ガラス転移温度が0℃以下であり、融点が配合されるポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度よりも高い温度であることが必要であり、かつ、形成されたシート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度は45%以下であることが必要である。
- 10 また、ポリ乳酸系樹脂及びポリエステルの配合量は、ポリ乳酸系樹脂75～25質量%と特定のポリエステル25～75質量%とを合計で100質量%となるように配合することが必要である。ポリ乳酸系樹脂の配合量が75質量%を越えると耐熱性が悪くなり、25質量%より少ないと得られるシート及び成形体の剛性が劣る。
- 15 本発明に用いられるポリ乳酸系樹脂としては、構造単位がL-乳酸であるポリ(L-乳酸)、構造単位がD-乳酸であるポリ(D-乳酸)、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸の両方である共重合体、すなわちポリ(D,L-乳酸)や、これらの混合体が挙げられる。
- 20 本発明においては、耐熱性を向上させる等のために、少量の共重合成分として、テレフタル酸等の非脂肪族ジカルボン酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の非脂肪族ジオール等を用いることができる。また、分子量増大を目的として、少量の鎖延長剤、例えばジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物等を使用することもできる。
- 25 本発明に用いられるポリ乳酸系樹脂は、さらにα-ヒドロキシカルボン酸等の他のヒドロキシカルボン酸単位との共重合体であっても、脂肪

族ジオール及び／又は脂肪族ジカルボン酸との共重合体であっても良い。

ポリ乳酸系樹脂に共重合される他のヒドロキシカルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体（L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸）、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキ

5 酪酸、2-ヒドロキシ- $n$ -酪酸、2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

10 ポリ乳酸系樹脂に共重合される脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等が挙げられる。

15 ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は5万～40万の範囲内であること  
が好ましく、さらに好ましくは10万～25万である。ポリ乳酸系樹脂  
の重量平均分子量が5万を下回ると実用物性が発現されにくく、40万  
より上回ると溶融粘度が高すぎて成形加工性に劣ることがある。

20 ポリ乳酸系樹脂の重合法としては、縮合重合法、開環重合法など公知の方法を採用することができる。例えば、縮合重合法ではL-乳酸又はD-乳酸、あるいはこれらの混合物を、直接脱水縮合重合して任意の組成を有するポリ乳酸系樹脂を得ることができる。

また、開環重合法では乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、適宜選択された触媒、例えばオクチル酸スズ等を使用してポリ乳酸系樹脂を得ることができる。ラクチドにはL-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、さらにL-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性を

有するポリ乳酸系樹脂を得ることができる。

本発明においてはポリ乳酸系樹脂に特定のポリエステルを配合することが、シート及びその成形体に耐熱性、耐衝撃性及び成形加工性を付与するために必要である。特定のポリエステルは、ガラス転移温度が0℃以下であり、融点が配合するポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度よりも高い温度である。一般にポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度は50℃～60℃であり、例えば融点が90℃以上のポリエステルであれば本発明の効果を発揮することができる。ポリエステルのガラス転移温度が0℃より高いと、耐衝撃性の改良効果が不十分となる。なお、耐衝撃性の点からは、ポリエステルのガラス転移温度が-20℃以下であることが好ましい。また、ポリエステルの融点が配合するポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度以下の温度では、シートや成形体の耐熱性が不十分な場合がある。

本発明においては、ポリエステルとして、ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性脂肪族系ポリエステルを使用することが好ましい。生分解性脂肪族系ポリエステルとしては、ポリヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステル、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族芳香族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合して得られる脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル、菌体内で生合成される脂肪族ポリエステル等が挙げられる。

ここで用いられるポリヒドロキシカルボン酸としては、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸の単独重合体や共重合体が挙げられる。

脂肪族ポリエステル又は脂肪族芳香族ポリエステルに使用される、脂

脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。また、上記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられ、芳香族ジカルボン酸としては、テレ

5 フタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。

上記に例示した各化合物の中からそれぞれ1種類以上を適宜選択して縮合重合することにより、脂肪族ポリエステル又は脂肪族芳香族ポリエステルを得ることができる。さらに、必要に応じてイソシアネート化合物等で分子量の増大を図り、所望のポリマーを得ることができる。

10 環状ラクトン類を開環重合して得られる脂肪族ポリエステルは、環状モノマーとして、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン等の1種類又はそれ以上を重合することによって得られる。

合成系脂肪族ポリエステルとしては、環状酸無水物とオキシラン類、  
15 例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体が挙げられる。

菌体内で生合成される脂肪族ポリエステルとしては、アルカリゲネスユートロファスをはじめとする菌体内でアセチルコエンチームA（アセチルCoA）により生合成される脂肪族ポリエステルが挙げられる。この菌体内で生合成される脂肪族ポリエステルは、主にポリ- $\beta$ -ヒドロキシ酪酸（ポリ3HB）であるが、プラスチックとしての実用特性向上のために、ヒドロキシ吉草酸（HV）を共重合し、ポリ（3HB-CO-HV）の共重合体にすることが工業的に有利である。HVの共重合比率は、一般的に0～40mol%であることが好ましい。さらに、ヒドロキシ吉草酸のかわりに3-ヒドロキシヘキサノエート、3-ヒドロキシオクタノエート、3-ヒドロキシオクタデカノエート等の長鎖のヒ

20  
25

ドロキシアルカノエートを共重合してもよい。

本発明に使用できる生分解性脂肪族系ポリエステルを例示すると、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリグリコール酸、ポリエステル  
5 カーボネート、ポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシバリレートとの共重合体、及びポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシヘキサノエートとの共重合体からなる群から選択された少なくとも1つである。

本発明に係る樹脂組成物には、副次的添加剤を加えて様々な改質を行うことができる。副次的添加剤としては、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色料、静電剤、導電剤、離型剤、可塑剤、滑剤、無機フィラー、香料、抗菌剤、核形成剤等、及びその他類似のものが挙げられる。  
10

本発明においては、ポリ乳酸系樹脂と特定のポリエステルとを所定の割合で配合したものを含む樹脂組成物からシートを形成することができる。但し、このシート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度は45%以下であることが必要であり、20%以下であることが好ましい。ポリ乳酸系樹脂の結晶化度が45%より大きいシートでは、真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形等の成形は一応可能であるが、真空成形によつて絞り比（L/D : Lは成形品の深さ、Dは成形品の開口部径）が0.  
15 20 5以上の深絞り成形品や形状が複雑なプリスター成形品を形成すると、型賦形性が悪く、良好な成形品が得られない。

なお、シートの形成方法としては、一般的なシート形成方法を用いることができ、例えば、Tダイキャスト法による押出成形が挙げられる。ただし、ポリ乳酸系樹脂は吸湿性が高く、加水分解性も高いので、製造  
25 工程中の水分管理が必要である。例えば、一軸押出機を用いて押出成形する場合には、真空乾燥器等により除湿乾燥した後に、製膜することが

好ましい。またベント式二軸押出機を用いて押出成形する場合には、脱水効果が高いので効率的な製膜が可能であり、また複数押出機により多層シートを形成することもできる。

- 本発明の生分解性シートは、用途等に応じて適当な厚さに設定するこ  
5 とができる。本発明の生分解性シートを用いて成形体を形成する場合には、成形体に要求される厚みのシートが選択される。例えば、鮮魚、精  
肉等の食品用トレーの場合には、シートの厚みが  $100 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$  であることが好ましい。なお、シートとは、JISにおける定義上、  
薄く、一般にその厚さが長さと幅のわりには小さく平らな製品をいう。  
10 ところで、フィルムとは長さ及び幅に比べて厚さが極めて小さく、最大  
厚さが任意に限定されている薄い平らな製品で、通常、ロールの形で供  
給されるものをいう (JIS K 6900)。したがって、シートの中でも厚さの特に薄いものがフィルムであるといえるが、シートとフィ  
ルムの境界は定かでなく、明確に区別しにくいので、本願においては、  
15 「シート」と称する場合でも「フィルム」を含むものとし、「フィル  
ム」と称する場合でも「シート」を含むものとする。

本発明の生分解性シートは成形加工性に優れており、金型の加温を必  
要としないような温度で、かつ、短い成形サイクルで成形することができる。以下に、本発明の成形方法を説明する。

- 20 本発明の生分解性シートは真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレ  
ス成形等の成形方法を用いて成形体を形成することができる。ただし、  
シートの温度が、生分解性シートを構成するポリエステルの融点 ( $T_{m1}$ ) 以上、かつ、このポリエステルの融点より  $30^\circ\text{C}$  高い温度 ( $T_{m1} + 30^\circ\text{C}$ ) 未満の温度で成形することが好ましい。成形温度がポリエ  
25 テルの融点 ( $T_{m1}$ ) 未満であると、耐熱性や成形加工性が不十分となる  
場合があり、( $T_{m1} + 30^\circ\text{C}$ ) 以上であると形成時におけるシート

のドローダウンが問題となる場合がある。

本発明においては、得られた成形体に後結晶化処理を施すことが好ましい。後結晶化の方法は、用いたシートを構成するポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度以上、かつ用いたシートを構成するポリエステルの融点未満の温度で行う。成形体を後結晶化させることにより、さらに耐熱性を向上させることができる場合がある。後結晶化処理前の成形体の耐熱性はポリエステルの融点に支配されるが、後結晶化処理後の成形体の耐熱性はポリ乳酸系樹脂の融点に支配される。例えば融点が110°Cのポリエステルを用いた場合、後結晶化処理前の成形体の耐熱温度は110°C以下であるが、後結晶化処理後の成形体の耐熱温度はポリ乳酸系樹脂の融点近傍まで向上する。なお、ポリ乳酸系樹脂の融点は、構造単位であるL-乳酸、D-乳酸の混合割合によって異なるが、一般的には、約135°C~175°Cである。後結晶化の温度がポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より低い場合にはポリ乳酸系樹脂の結晶化がほとんど進まず、ポリエステルの融点以上である場合には成形体が変形して寸法精度に問題が生じる。後結晶化に要する時間は特に限定ではなく、配合割合等に応じて適宜選択されることが好ましい。

以上説明したように、本発明の生分解性シートを用いれば、金型をポリ乳酸系樹脂の結晶化近傍の温度（例えば、80°C~130°C）に保持しなくとも、すなわち、かかる温度より低い金型温度で、かつ短い成形サイクルで成形体を形成することができる。また、得られた成形体は耐熱性及び耐衝撃性に優れたものである。

本発明の生分解性シートを用いて様々な形状の成形体を形成することができる。成形体としては、例えば、弁当箱、鮮魚・精肉・青果・豆腐・惣菜・デザート・インスタントラーメン等の食品用のトレイやカップ、歯ブラシ・電池・医薬品・化粧品等の包装用容器、プリン・ジャム・カ

レー等のホットフィル容器、あるいは I C ・トランジスター・ダイオード等の電子部品搬送用トレー、キャリアテープ等が挙げられる。

### 実施例

5 以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例に用いられる測定値及び評価方法を以下に示す。

#### (1) 耐熱性の評価

10 生分解性シートから得られた成形体を、熱風循環式オーブン (Advan tec 社製の「FC-610」) を用いて、80°C 又は 120°C で 20 分間熱処理を行った後、常温 (23°C ± 2°C) まで放冷した。この常温と同温度の水を、熱処理済みの成形体に注入した。熱処理済みの成形体を満たす水量を熱処理後の成形体の容積とした。別途、熱処理を行  
15 うことなく常温に放置された成形体についても、同様にこの常温と同温度の水をこの成形体に注入した。この成形体を満たす水量を熱処理前の成形体の容積とした。次に、成形体の容積減容率 (%) を下記式にて算出した。なお、容積減容率が 3% 未満では優れており、6% 以下では实用可能範囲であり、6% を超えると使用できない。

20

容積減容率 =

$$\{ 1 - (\text{熱処理後の成形体容積} / \text{熱処理前の成形体容積}) \} \times 100$$

#### (2) 耐衝撃性①の評価

25 東洋精機 (株) 製のハイドロショット衝撃試験機 (型式 HTM-1) を用い、温度 23°C で、直径が 1/2 インチの撃芯を 3 m/sec の速

度で生分解性シートに衝突させ、破壊に要したエネルギーを算出した。

#### (3) 耐衝撃性②の評価

生分解性シートから得られた成形体に水を充填し、開口部をシールして、1mの高さからコンクリート上に落下させ、成形体の破損の有無を調べた。

#### (4) ガラス転移温度

日本工業規格 JIS-K-7121に基づき、示差走査熱量測定法(DSC)にて昇温速度が10°C/minでポリエステルのガラス転移温度を測定した。

#### (5) 結晶化度の測定

日本工業規格 JIS-K-7121に基づき、示差走査熱量測定法(DSC)にて昇温速度10°C/minで生分解性シート中のポリ乳酸系樹脂又は成形体中のポリ乳酸系樹脂に起因する結晶融解熱量(ΔH<sub>m</sub>)及び結晶化熱量(ΔH<sub>c</sub>)を測定し、下記式によりポリ乳酸系樹脂の結晶化度(%)を算出した。

$$20 \text{ 結晶化度} = (\Delta H_m - \Delta H_c) / (92.8 \times \text{シート中のポリ乳酸系樹脂の割合}) \times 100$$

#### (6) 成形性①の評価

φ75mm、深さ100mm、絞り比1.33の成形金型(金型温度25°C)を用いて真空成形(真空度:-70cmHg)を行い、成形体の型賦形状態を観察し、4段階で評価を行った。評価基準は、優れた形

状の成形体が形成されている場合を「◎」、良好な形状の成形体が形成されている場合を「○」、実用可能なレベル程度の成形体が形成されている場合を「△」、不良形状の成形体が形成されている場合を「×」で示した。

5

#### (7) 成形性②の評価

φ 75 mm、深さ 37.5 mm、絞り比 0.5 の成形金型（金型温度 25 °C）を用いて真空成形（真空度：-70 cmHg）を行い、成形体の型賦形状態を観察し、4段階で評価を行った。評価基準は、優れた形状の成形体が形成されている場合を「◎」、良好な形状の成形体が形成されている場合を「○」、実用可能なレベル程度の成形体が形成されている場合を「△」、不良形状の成形体が形成されている場合を「×」で示した。

15 (実施例 1)

ピューラックジャパン社製のL-ラクチド（商品名：PURASOR B-L）100 kgに、オクチル酸スズ 15 ppm を添加したものを、攪拌機と加熱装置を備えた 500 L バッチ式重合槽に入れた。窒素置換を行い、185 °C、攪拌速度 100 rpm で、60 分間重合を行った。

得られた溶融物を、真空ベントを 3 段備えた三菱重工（株）製の 40 m φ 同方向 2 軸押出機に供給し、ベント圧 4 Torr で脱揮しながら、200 °C でストランド状に押出してペレット化した。得られたポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は 20 万であり、L 体含有量は 99.5 % であった。また DSC による融点は 171 °C、ガラス転移温度は 58 °C であった。

得られたポリ乳酸系樹脂と、生分解性脂肪族系ポリエステルとしてポ

リブチレンサクシネット（昭和高分子（株）製の商品名「ビオノーレ 1  
903」、融点：110°C、ガラス転移温度：-40°C）とを、ポリ乳  
酸系樹脂／生分解性脂肪族系ポリエステル＝70質量%／30質量%の  
割合で混合し、同方向二軸押出機に供給し、溶融混練してストランド状  
5 に押出した後、ペレタイザーでカットしてペレットを得た。次いで、得  
られたペレットを70°Cで8時間乾燥した後、単軸押出機に供給し、T  
ダイから押出して厚み400μmの生分解性シートを得た。得られた生  
分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は11%であった。

次に、得られた生分解性シートを用いて成形体を形成した。すなわち、  
10 φ75mm、深さ100mm（絞り比1.33）の成形金型（金型温度  
25°C）を用いて、表1に示すシート温度120°C、真空圧が-70c  
mHgの条件下で真空成形を行い、生分解性の成形体を得た。得られた  
成形体について、80°C×20minでの耐熱性、耐衝撃性①、耐衝撃  
性②及び成形性①の評価を行った。その結果を表1に示す。

15

## (実施例2)

ポリ乳酸系樹脂と生分解性脂肪族系ポリエステルの配合量を、ポリ乳  
酸系樹脂／生分解性脂肪族系ポリエステル＝60質量%／40質量%に  
変更した以外は実施例1と同様にして、生分解性シートを得た。得られ  
20 た生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は10%であった。

また、得られた生分解性シートを用いて、実施例1と同様にして成形  
体を得た。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。  
その結果を表1に示す。

25 (実施例3)

ポリ乳酸系樹脂と生分解性脂肪族系ポリエステルの配合量を、ポリ乳

酸系樹脂／生分解性脂肪族系ポリエステル＝50質量%／50質量%に変更した以外は実施例1と同様にして、生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は8%であった。

また、得られた生分解性シートを用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。  
5 その結果を表1に示す。

#### (実施例4)

ポリ乳酸系樹脂と生分解性脂肪族系ポリエステルの配合量を、ポリ乳  
10 酸系樹脂／生分解性脂肪族系ポリエステル＝40質量%／60質量%に変更した以外は実施例1と同様にして、生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は10%であった。

また、得られた生分解性シートを用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。  
15 その結果を表1に示す。

#### (実施例5)

生分解性脂肪族系ポリエステルとしてポリプロピレンアジペートテレフタレート（BASF社製の「Ecoflex」、融点：109°C、ガラス転移温度：-30°C）を用い、ポリ乳酸系樹脂／生分解性脂肪族系ポリエステル＝70質量%／30質量%とした以外は実施例1と同様にして、生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は8%であった。

また、得られた生分解性シートを用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。  
25 その結果を表1に示す。

## (実施例 6)

ピューラックジャパン社製のL-ラクチド（商品名：PURASOR B-L）90 kg 及び同社製のD,L-ラクチド（商品名：PURASOR B-DL）10 kg に、オクチル酸スズ15 ppmを添加したものを、攪拌機と加熱装置を備えた500 Lバッチ式重合槽に入れた。窒素置換を行い、185°C、攪拌速度100 rpmで、60分間重合を行った。得られた溶融物を、真空ベントを3段備えた三菱重工（株）製の40 mmφ同方向2軸押出機に供給し、ベント圧4 Torrで脱揮しながら、200°Cでストランド状に押出してペレット化した。

得られたポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は20万であり、L体含有量は94.8%であった。またDSCによる融点は165°C、ガラス転移温度は56°Cであった。

得られたポリ乳酸系樹脂と、生分解性脂肪族系ポリエステルとしてボリブチレンサクシネート（昭和高分子（株）製の商品名「ビオノーレ1903」、融点：110°C、ガラス転移温度：-40°C）とを、ポリ乳酸系樹脂／生分解性脂肪族系ポリエステル=60質量%/40質量%の割合で混合し、同方向二軸押出機に供給し、溶融混練してストランド状に押出した後、ペレタイザーでカットしてペレットを得た。次いで、得られたペレットを70°Cで8時間乾燥した後、単軸押出機に供給し、Tダイから押出して厚み400 μmの生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は4%であった。

次に、得られた生分解性シートを用いて実施例1と同様にして成形体を形成した。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。  
25 その結果を表1に示す。

## (実施例 7)

実施例 2 で得られた成形体について、70 °C で 8 時間、後結晶化処理を行い、後結晶化した成形体を得た。得られた成形体のポリ乳酸系樹脂の結晶化度は 45 % であった。得られた成形体について、120 °C × 2 5 min での耐熱性、耐衝撃性①、耐衝撃性②及び成形性の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

## (実施例 8)

実施例 1 で得られたポリ乳酸系樹脂と、生分解性脂肪族系ポリエステルとしてポリプロピレンサクシネート（昭和高分子（株）製の商品名「ビオノーレ 1903」、融点：110 °C、ガラス転移温度：−40 °C）とを、ポリ乳酸系樹脂／生分解性脂肪族系ポリエステル = 70 質量% / 30 質量% の割合で混合し、同方向二軸押出機に供給し、溶融混練してストランド状に押出した後、ペレタイザーでカットしてペレットを得た。  
次いで、得られたペレットを 70 °C で 8 時間乾燥した後、単軸押出機に供給し、T ダイから押出した後、110 °C のキャストロールに接触させて厚み 400 μm の生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は 43 % であった。

次に、得られた生分解性シートを用いて、実施例 1 と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

(以下、余白)

(表1)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
配合割合 (質量%)	A*1	70	60	50	40	70	60	60	70
	B*2	30	40	50	60	30	40	40	30
結晶化度 (%)	シート	11	10	8	10	8	4	10	4.3
	成形体	—	—	—	—	—	—	4.5	—
成形温度*3 (°C)	120	120	120	120	120	120	120	120	120
耐熱性	容積減容率(%)	1.1	1.0	0.9	0.9	1.3	1.2	0.1	0.3
耐衝撃性① (Kgf·mm)	108	150	230	301	140	162	146	100	
耐衝撃性②	破壊せず	破壊せず	破壊せず	破壊せず	破壊せず	破壊せず	破壊せず	破壊せず	
成形性の評価	○	○	○	○	○	○	○	△	
後結晶化	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	

注) \*1 ポリ乳酸系樹脂：ガラス転移温度58°C、融点171°C

但し、実施例6は、ガラス転移温度56°C、融点165°C

\*2 生分解性脂肪族系ポリエステル：「ビオノーレ1903」(ガラス転移温度-40°C、融点110°C)  
又は「Ecoflex」(ガラス転移温度-30°C、融点109°C)

\*3 成形温度：成形時の生分解性シートの温度

## (実施例 9)

実施例 1 で得られた厚み  $400 \mu\text{m}$  の生分解性シートと、実施例 8 で得られた厚み  $400 \mu\text{m}$  の生分解性シートについては成形性②の評価も行った。すなわち、各シートについて、 $\phi 75 \text{ mm}$ 、深さ  $37.5 \text{ mm}$  5 (絞り比  $0.5$ ) の成形金型 (金型温度  $25^\circ\text{C}$ ) を用いて真空成形 (真空度:  $-70 \text{ cmHg}$ ) を行った。得られた成形体について、成形性②の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(表 2)

10

		実施例 1	実施例 8
配合割合 (質量%)	A * <sup>4</sup>	70	70
	B * <sup>5</sup>	30	30
結晶化度 (%)	シート	11	43
成形温度 * <sup>3</sup> (°C)		120	120
成形性の評価		◎	○
後結晶化		なし	なし

注) \* 3 成形温度: 成形時の生分解性シートの温度

\* 4 ポリ乳酸系樹脂: ガラス転移温度  $58^\circ\text{C}$ 、融点  $171^\circ\text{C}$

\* 5 生分解性脂肪族系ポリエステル: 「ビオノーレ 1903」  
(ガラス転移温度  $-40^\circ\text{C}$ 、融点  $110^\circ\text{C}$ )

## 15 (比較例 1)

実施例 1 で得られたポリ乳酸系樹脂を同方向二軸押出機に供給し、溶融混練してストランド状に押出した後、ペレタイザーでカットしてペレ  
20 ットを得た。次いで、得られたペレットを  $70^\circ\text{C}$  で 8 時間乾燥した後、

単軸押出機に供給し、Tダイから押出して、厚み $400\mu\text{m}$ の生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は6%であった。

次に、得られた生分解性シートを用いて成形体を形成した。すなわち、  
5  $\phi 75\text{mm}$ 、深さ $100\text{mm}$ （絞り比 $1.33$ ）の成形金型（金型温度 $25^\circ\text{C}$ ）を用いて、表2に示すシート温度 $80^\circ\text{C}$ 、真空圧が $-70\text{cmHg}$ の条件下で真空成形を行い、生分解性の成形体を得た。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

#### 10 (比較例2)

ポリ乳酸系樹脂と生分解性脂肪族系ポリエステルの配合量を、ポリ乳酸系樹脂／生分解性脂肪族系ポリエステル=80質量%／20質量%に変更した以外は実施例1と同様にして、生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は8%であった。

15 また、得られた生分解性シートを用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表3に示す。

(以下、余白)

(表 3 )

		比較例 1	比較例 2
配合割合 (質量%)	A * <sup>4</sup>	100	80
	B * <sup>5</sup>	0	20
結晶化度 (%)	シート	6	8
	成形体	—	—
成形温度 <sup>*3</sup> (℃)		80	120
耐熱性	容積減容率 (%)	99.8	10.1
耐衝撃性① (kgf·mm)		12	150
耐衝撃性②		割れ	破壊せず
成形性の評価		○	○
後結晶化		なし	なし

5 注) \* 3 成形温度：成形時の生分解性シートの温度

\* 4 ポリ乳酸系樹脂：ガラス転移温度 58°C、融点 171°C

\* 5 生分解性脂肪族系ポリエステル：「ビオノーレ 1903」  
(ガラス転移温度 -40°C、融点 110°C)

10 表 1 及び表 3 から、実施例 1 ~ 7 は耐熱性、耐衝撃性、成形性の全てにおいて優れており、良好な成形体が通常の成形サイクルで得られることがわかった。特に実施例 7 については、後結晶化の効果により耐熱性が向上し、生分解性脂肪族系ポリエステルの融点以上の耐熱性を有していることがわかった。また、実施例 8 は、耐熱性、耐衝撃性に優れており、成形性も実用可能なレベルであることが分かった。なお、実施例 1 ~ 8 で得られたシートは生分解性であり環境問題を発生しないものであ

15

った。

一方、比較例 1 では生分解性脂肪族系ポリエステルが含まれていないために耐熱性、耐衝撃性に問題があった。比較例 2 では生分解性脂肪族系ポリエステルの配合量が少ないため耐熱性が劣っていた。

- 5 表 2 から、絞り比が 0.5 の場合には、実施例 1 のシートでは優れた成形性が認められ、実施例 8 のシートでは良好な成形性が認められた。すなわち、本発明の実施例 1 ~ 8 の生分解性シートは、絞り比が 0.5 の成形体については良好な成形体が得られ、絞り比が 1.33 の成形体であっても、実用可能なレベル以上の成形体が得られることが分かった。
- 10 なお、当然のことであるが、絞り比が 0.5 未満の浅絞りの成形体についても優れた成形体が得られる。

以上詳しく説明したように、本発明によれば、生分解性であり、かつ、優れた耐熱性、耐衝撃性及び成形性を有する生分解性シートを提供することができる。また、本発明の生分解性シートを用いて成形体を形成すれば、金型温度をポリ乳酸系樹脂の結晶化近傍（80°C ~ 130°C）に保持する必要はなく、常温の金型でも耐熱性のある成形体が得られ、通常の成形サイクルでの成形が可能である。すなわち、ポリ乳酸系樹脂と特定のポリエステルとを所定割合で配合し、得られたシート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度を規定することにより、従来の問題点である、①成形サイクルが長くなり製造コストが高くなること、②金型を加温するための設備等が必要であること等が解消された。また、本発明の生分解性シートを用いれば、真空成形、圧空成形、真空圧空成形及びプレス成形等の成形が可能であり、特に真空成形機で深絞り成形体や複雑な形状のプリスター成形体を形成しても良好な成形体が得られる。また、特定の条件下で成形することで、耐熱性、耐衝撃性及び型賦形性に優れた成形体を提供することができ、特定の条件下で成形体を後結晶化することで、

さらに耐熱性に優れた成形体を提供することができる。

産業上の利用可能性

本発明は、食品用容器、食品用のトレー やカップ、包装用容器、ホッ  
5 トフィル容器、電子部品搬送用トレー、キャリアテープ等に利用するこ  
とができる。

## 請求の範囲

1. ポリ乳酸系樹脂 75～25質量%と、ガラス転移温度が0℃以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル25～75質量%とを合計で100質量%含む樹脂組成物から成るシートであり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が45%以下であることを特徴とする生分解性シート。
2. ポリ乳酸系樹脂 75～25質量%と、ガラス転移温度が0℃以下、融点が90℃以上であるポリエステル25～75質量%とを合計で100質量%含む樹脂組成物から成るシートであり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が45%以下であることを特徴とする生分解性シート。
3. 前記ポリ乳酸系樹脂の結晶化度が20%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の生分解性シート。
4. 前記ポリエステルがポリ乳酸系樹脂以外の生分解性脂肪族系ポリエステルであることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項記載の生分解性シート。
5. ポリ乳酸系樹脂 75～25質量%と、ガラス転移温度が0℃以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル25～75質量%とを合計で100質量%含む樹脂組成物から成るシートであつて、該シートから成る成形体の容積減容率が6%以下であることを特徴とする生分解性シート。
6. ポリ乳酸系樹脂 75～25質量%と、ガラス転移温度が0℃以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル25～75質量%とを合計で100質量%含む樹脂組成物から成るシートであり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が45%以下である

ことを特徴とする深絞り成形用生分解性シート。

7. ポリ乳酸系樹脂 75～25質量%と、ガラス転移温度が0℃以下、

融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル 25

～75質量%とを合計で100質量%含む樹脂組成物から成るシートか

らなる、容積減容率が6%以下である成形体。

8. ポリ乳酸系樹脂 75～25質量%と、ガラス転移温度が0℃以下、

融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル 25

～75質量%とを合計で100質量%含む樹脂組成物から成るシートで

あり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が45%以下である

10 生分解性シートを、前記ポリエステルの融点以上、該ポリエステルの融  
点より30℃高い温度未満の成形温度で成形した、容積減容率が6%以  
下である成形体。

9. ポリ乳酸系樹脂 75～25質量%と、ガラス転移温度が0℃以下、

融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル 25

15 ～75質量%とを合計で100質量%含む樹脂組成物から成るシートで  
あり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が45%以下である  
生分解性シートを、前記ポリエステルの融点以上、該ポリエステルの融  
点より30℃高い温度未満の成形温度で成形した後、ポリ乳酸系樹脂の  
ガラス転移温度以上、該ポリエステルの融点未満の温度で後結晶させた、  
20 容積減容率が6%以下である請求項8記載の成形体。

10. ポリ乳酸系樹脂 75～25質量%と、ガラス転移温度が0℃以下、

融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル 25

～75質量%とを合計で100質量%含む樹脂組成物からなるシートで

あり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が45%以下である

25 生分解性シートから、前記ポリエステルの融点以上、該ポリエステルの  
融点より30℃高い温度未満の成形温度で成形体を形成することを特徴

とする成形体の製造方法。

11. 前記生分解性シートから前記成形温度で成形体を形成した後、前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度以上、かつ前記ポリエステルの融点未満の温度で後結晶化させることを特徴とする請求項10記載の成形体  
5 の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/00-67/04Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 821036 A1 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.), 28 January, 1998 (28.01.98), Page 15, lines 3 to 6 & JP 10-87976 A Column 1, lines 2 to 9 & US 5916950 A	1-11
P,A	JP 2003-147177 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 21 May, 2003 (21.05.03), Column 1, lines 2 to 35 (Family: none)	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 22. July, 2003 (22.07.03)	Date of mailing of the international search report 05 August, 2003 (05.08.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int. Cl' C08L 67/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
Int. Cl' C08L 67/00 - 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	E P 8 2 1 0 3 6 A 1 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 1998. 01. 28、第15頁第3-6行 & J P 1 0 - 8 7 9 7 6 A、第1欄第2-9行 & U S 5 9 1 6 9 5 0 A	1-11
P A	J P 2 0 0 3 - 1 4 7 1 7 7 A (三菱樹脂株式会社) 2 0 0 3. 0 5. 2 1、第1欄第2-35行 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 22. 07. 03	国際調査報告の発送日 05.08.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 森川 聰 4 J 9268 電話番号 03-3581-1101 内線 3456